

## Highly-refractive plastic lens and process for making the lens

Patent Number:  EP0330363, A3, B1

Publication date: 1989-08-30

Inventor(s): NAGATA TERUYUKI; OKAZAKI KOJU; KAJIMOTO NOBUYUKI; MIURA TOHRU; KANEMURA YOSHINOBU; SASAGAWA KATSUYOSHI

Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEMICALS (JP)

Requested Patent:  JP2000802

Application Number: EP19890301395 19890215

Priority Number (s): JP19880037515 19880222; JP19880037523 19880222; JP19880037525 19880222

IPC Classification: C08G18/38; C08G18/77

EC Classification: C08G18/34, C08G18/38H30, C08G18/77J

Equivalents: AU3007989, AU602441, BR8900798, CA1316315, DE68915811D, DE68915811T, JP2680661B2, KR9613390,  US5013496,  US5126388

Cited patent(s): DE1045641; EP0271839; EP0235743; US4689387

### Abstract

The present invention relates to a process for producing a plastic lens having a high refractive index and profile regularity comprising forming a mixture of one or more sulfur-containing aromatic polyisocyanate compounds, one or more active hydrogen compounds selected from polyol compounds and polythiol compounds, and at least one internal mold releasing agent, and subjecting the resulting mixture to casting polymerization; and to a plastic lens as obtained according to the process.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-802

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
G 02 B 1/04識別記号 庁内整理番号  
7102-2G

⑭ 公開 平成2年(1990)1月5日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑮ 発明の名称 高屈折率プラスチックレンズ及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-32640

⑰ 出 願 平1(1989)2月14日

優先権主張

⑱ 昭63(1988)2月22日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-37515

⑱ 昭63(1988)2月22日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-37523

⑱ 昭63(1988)2月22日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-37525

㉑ 発明者 永田輝幸	福岡県大牟田市白金町154番地
㉑ 発明者 岡崎光樹	福岡県大牟田市山下町35番地
㉑ 発明者 三浦徹	神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷町1612
㉑ 発明者 金村芳信	神奈川県横浜市栄区飯島町2882番地
㉑ 発明者 笹川勝好	神奈川県横浜市港北区新吉田町1510番地
㉑ 発明者 梶本延之	神奈川県横浜市磯子区汐見台1丁目4番地
㉒ 出願人 三井東圧化学株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明細書

## 1. 発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 1種または2種以上の硫黄原子を含有する芳香族ポリイソシアネートと、ポリオールおよびポリチオールよりなる群から選ばれる1種または2種以上の活性水素化合物との混合物に内部離型剤を添加して注型重合することを特徴とするプラスチックレンズの製造方法。

2. 請求項1記載の製造方法により得られるプラスチックレンズ。

3. ポリチオールがメルカブト基以外に硫黄原子を含有するポリチオールである請求項1記載の製造方法。

4. 請求項3記載の製造方法により得られるプラスチックレンズ。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はプラスチックレンズとその製造法に関するものである。さらに詳しくは硫黄原子を含有する芳香族ポリイソシアネートと、ポリオールおよび/またはポリチオールである活性水素化合物との混合物に内部離型剤を添加して注型重合することを特徴とするウレタン結合又はチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合を有するプラスチックレンズの製造方法及びその製造方法によって得られるレンズに関するものである。

(従来の技術)

レンズ用素材として、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以後、D A Cと称す)、PMMA、ポリカーボネート等が使用される。これら素材の成型時に離型性向上のために内部離型剤を使用する例としてD A Cにリン酸ブチルを添加する方法が知られているが、通常はその必要性が少なく、また成型品の外観を損なうため、積極的には内部離型剤は使用されていない(英馬清一、ポリマーダイジェスト、139(1984)等)。

一方、ポリウレタン系レンズは、上記素材により得られるレンズに比べ高屈折率が期待されるが

成型時にポリウレタンとモールドとの密着性がよいため、通常重合後のレンズとモールドとの離型は困難である。このため本発明者らは、その離型性改良法として、外部離型剤を用いる方法（特開昭62-267316等）や、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法（特開昭62-236818）を先に提案した。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、前述の方法ではポリウレタン系レンズを注型重合するに際し、離型の改良法としてはまだ不十分である。

すなわち、外部離型剤を使用する方法では、モールド内面の表面処理物質が、重合したレンズの表面や内部に一部移行するためレンズ表面にムラを生じたり、レンズが溶るなどの問題があり、さらにモールドを繰り返し使用するに際し、その都度モールドの離型処理が必要となり、工業的な製造方法としては、煩雑な上にレンズの生産性が落ち、極めて不経済である。

一方、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用す

る方法では、温度により樹脂モールドが変形するため成型したレンズの表面の面精度が悪く、高度の面精度を要求される分野では使用が難しいことが判った。

（課題を解決する為の手段）

このような状況に鑑み本発明者らは、試験検討を加えた結果、予めモノマー混合物に内部離型剤を添加しておくことにより、一般に使用されるガラスモールドを使用して、モールド表面の特別な離型処理無しに、高度な面精度と、優れた光学特性を有するプラスチックレンズを工業的にも極めて効率よく製造しうることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は硫黄原子を含有する芳香族ポリイソシアネートと芳香族ポリオールおよび／またはポリチオールである活性水素化合物との混合物に内部離型剤を添加して注型重合することを特徴とするプラスチックレンズの製造方法および該製造方法により得られる高屈折率で高い面精度を有する優れたプラスチックレンズに関するものであ

る。

尚、該ポリチオールはメルカブト基以外にも少なくとも1つの硫黄原子を含有するもの及び含有しないものの両者を意味している。

本発明に使用する内部離型剤は、例えばフッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩、酸性リシン酸エステル、流動パラフィン、ワックス、高級脂肪酸及びその金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、ビスアミド類、ポリシロキサン類、脂肪族アミンエチレンオキシド付加物等が挙げられ、これら内部離型剤はモノマー組み合わせ、重合条件、経済性、取り扱い容易さより適宜選ばれる。

これら内部離型剤は、単独で使用してもよく、また二種以上を混合して使用してもよい。

本発明において用いるフッ素系ノニオン界面活性剤およびシリコン系ノニオン界面活性剤は分子内にバーフルオロアルキル基またはジメチルポリシロキサン基を有し、かつヒドロキシアルキル基

やリン酸エステル基を有する化合物であり、前者のフッ素系ノニオン界面活性剤としてはユニダインDS-401（ダイキン工業株式会社製）、ユニダインDS-403（ダイキン工業株式会社製）、エフトップEF-122A（新秋田化成株式会社製）、エフトップEF-126（新秋田化成株式会社製）、エフトップEF-301（新秋田化成株式会社製）があり、後者のシリコン系ノニオン界面活性剤としてはダウケミカル社の試作品であるQ2-120Aがある。

また、本発明において用いるアルキル第4級アンモニウム塩は、通常、カチオン界面活性剤として知られているものであり、アルキル第4級アンモニウムのハロゲン塩、磷酸塩、硫酸塩などがあり、クロライドの型で例を示せばトリメチルセチルアンモニウムクロライド、トリメチルステアリルアンモニウムクロライド、ジメチルエチルセチルアンモニウムクロライド、トリエチルドデシルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、ジエチルシクロヘキシル

ドデシルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

また、本発明に用いる酸性換酸エステルとしてはイソプロピルアシッドホスヘート、ジイソプロピルアシッドホスヘート、ブチルアシッドホスヘート、ジブチルアシッドホスヘート、オクチルアシッドホスヘート、ジオクチルアシッドホスヘート、イソデシルアシッドホスヘート、ジイソデシルアシッドホスヘート、トリデカノールアシッドホスヘート、ビス(トリデカノールアシッド)ホスヘートなどが挙げられる。

また本発明において用いる高級脂肪酸の金属塩は、ステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、ベヘニン酸、リシノレイン酸等の亞鉛塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩、銅塩等であり、具体的にはステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸

マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸ニッケル、オレイン酸ニッケル、パルミチン酸ニッケル、ラウリン酸ニッケル、ステアリン酸銅、オレイン酸銅、ラウリン酸銅、パルミチン酸銅などが挙げられる。

また、本発明において用いる高級脂肪酸エステルは、例えばステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、リシノール酸等の高級脂肪酸とエチレングリコール、ジヒドロキシプロパン、ジヒドロキシブタン、ネオペンチルグリコール、ジヒドロキシヘキサン等のアルコールとのエステルである。

該内部離型剤の使用量は、単独または二種以上の混合物として、ポリイソシアネートと活性水素化合物の合計重量に対して通常 0.1~10,000 ppm の範囲であり、好ましくは 1~5,000 ppm の範囲である。添加量が 0.1 ppm 未満であると離型能が悪化し、10,000 ppm を越えるとレンズに墨りを生じたり、重合中にレンズがモールドから早期離型し、レンズの表面の面精度が悪化する。

本発明に於いて原料として用いる、硫黄原子を含有する芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、ジフェニルスルフィド-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアネートジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアネートメチルフェニル)スルフィド、4,4'-メトキシフェニルチオエチレングリコール-3,3'-ジイソシアネートなどの芳香族スルフィド系イソシアネート、ジフェニルジスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-6,6'-ジイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-3,3'-ジイソシアネートなどの芳香族ジスルフィド系イソシアネート、ジフェニ

ルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、ベンジディンスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタンスルホン-4,4'-ジイソシアネート、4-メチルジフェニルスルホン-2,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジメトキシジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアネートジベンジルスルホン、4,4'-ジメチルジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、4,4'-メチル-3-イソシアネートジフェニルスルホニル-4'-イソシアネート、4-メチル-3-イソシアネートフェニルスルホニル-4'-イソシアネート、4-メチル-3-イソシアネートフェニルスルホニル-4'-イソシアネートフェニルエステルなどのスルホン酸エステル系イソシアネート、4-メチル-3-イソシアネ

トフェニルスルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソシアネット、ジフェニルスルホニルエチレンジアミン-4,4'-ジイソシアネット、4,4'-メトキシフェニルスルホニルエチレンジアミン-3,3'-ジイソシアネット、4-メチル-3-イソシアネットフェニルスルホニルアニリド-4-メチル-3'-イソシアネットなどの芳香族スルホン酸アミド、チオフェン-2,5-ジイソシアネット等の含硫複素環化合物、その他1,4-ジアシン-2,5-ジイソシアネットなどが挙げられる。

またこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や多価アルコールとのブレボリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ピュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種以上混合して用いてもよい。

本発明に於いて、原料として用いるポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチ

レンジリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオベントルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1,2-メチルグルコサイド、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロース、ジグリベロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロヘンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロビルシクロヘキサンノール、ビシクロ[4.3.0]ノナンジオール、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカジメタノール、ジシクロヘキサンジオール、ト

リシクロ[5.3.1.1]ドデカンジオール、ビシクロ[4.3.0]ノナンジメタノール、トリシクロ[5.3.1.1]ドデカンジエタノール、ヒドロキシプロビルトリシクロ[5.3.1.1]ドデカノール、スピロ[3.4]オクタンジオール、ブチルシクロヘキサンジオール、1,1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガロール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ジブロモネオベンチルグリコール、エポキシ樹脂等のポリオールの他にシウ酸、グ

ルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサンカルボン酸、 $\beta$ -オキソシクロヘキサンプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、3-ブロモプロピオン酸、2-ブロモグリコール、ジカルボキシシクロヘキサン、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、ブロモフタル酸などの有機多塩基酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとエチレンオキサイドや、プロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物などが挙げられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

またポリチオールでメルカブト基以外には硫黄原子を含まないものとしては、例えば、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,1-ブロバンジチオール、1,2-ブロバンジチオール、1,3-ブロバンジチオール、2,2-ブロバンジチ

オール、1,6-ヘキサンジチオール、1,2,3-ブロバントリチオール、1,1-シクロヘキサンジチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、ビシクロ[2.2.1]ペプタ-*exo*-*cis*-2,3-ジチオール、1,1-ビス(メルカブトメチル)シクロヘキサン、チオリンゴ酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、2,3-ジメルカブトコハク酸(2-メルカブトエチルエステル)、2,3-ジメルカブト-1-プロパノール(2-メルカブトアセテート)、2,3-ジメルカブト-1-プロパノール(3-メルカブトアセテート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカブトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカブトブロビオネット)、1,2-ジメルカブトプロピルメチルエーテル、2,3-ジメルカブトプロピルメチルエーテル、2,2-ビス(メルカブトメチル)-1,3-ブロバンジチオール、ビス(2-メルカブトエチル)エ

ーテル、エチレングリコールビス(2-メルカブトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカブトブロビオネット)、トリメチロールブロバントリス(2-メルカブトアセテート)、トリメチロールブロバントリス(3-メルカブトブロビオネット)、ベンタエリスリトールテトラキス(2-メルカブトアセテート)、ベンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトブロビオネット)等の脂肪族ポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換、1,2-ジメルカブトベンゼン、1,3-ジメルカブトベンゼン、1,4-ジメルカブトベンゼン、1,2-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトメチ

レンオキシ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリメルカブトベンゼン、1,2,4-トリメルカブトベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカブトベンゼン、1,2,3,5-

-テトラメルカブトベンゼン、1,2,4,5-テトラメルカブトベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、2,2'-ジメルカブトビフェニル、4,4'-ジメルカブトビフェニル、4,4'-ジメルカブトビベンジル、2,5-トルエンジチオール、3,4-トルエンジチオール、1,4-ナフタレンジチオール、1,5-ナフタレンジチオール、2,6-ナフタレンジチオール、2,7-

ーナフタレンジチオール、2,4-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、4,5-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、9,10-アントラセンジメチシチオール、1,3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ(p-メルカブトフェニル)ベンタン等の芳香族ポリチオール、また2,5-ジクロロベンゼン-1,3-ジチオール、1,3-ジ(p-クロロフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、3,4,5-トリプロム-1,2-ジメルカブトベンゼン、2,3,4,6-テトラクロル-1,5-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン等の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換芳香族ポリチオール、また、2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-エチルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-アモルホリノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6-ジチオ

ール-syn-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-フェノキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-チオベンジルオキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-チオブチルオキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン等の複素環を含有したポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換化合物が挙げられる。

また、メルカブト基以外にも少なくとも1つの硫黄原子を含有するポリチオールとしては、例えば、1,2-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メ

ルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、ビス(メルカブトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトプロピル)ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカブトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネット)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネット)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネット)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネット)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネット)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネット)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネット)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネット)等、及びこれらの核アルキル化物等の芳香族ポリチオール、ビス(メルカブトメチル)スルフィド、ビス(メルカブトエチル)スルフィド、ビス(メルカブトプロピル)スルフィド、ビス(メルカブトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカブトエチルチオ)メタ

ン、ビス(3-メルカブトプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(メルカブトメチルチオ)エタン、1,2-ビス(2-メルカブトエチルチオ)エタン、1,2-ビス(3-メルカブトプロピルチオ)エタン、1,3-ビス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(2-メルカブトエチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカブトプロピルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(2-メルカブトエチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(3-メルカブトプロピルチオ)プロパン、テトラキス(メルカブトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカブトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカブトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2,3-ジメルカブトプロピル)スルフィド、2,5-ジメルカブト-1,4-ジチアン、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-メルカブトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(3-メルカブトプロピオネート)、チオグリコール酸ビス(2-メルカブ

い。

前記硫黄原子を含有する芳香族ポリイソシアネートと、上記ポリオールおよび／またはポリチオールである活性水素化合物との使用割合は、 $NCO/(SH+OH)$ の官能基モル比が通常0.5～3.0の範囲内、好ましくは0.5～1.5の範囲内である。

本発明のプラスチックレンズは、イソシアネート基とヒドロキシ基によるウレタン結合又はイソシアネート基とメルカブト基によるチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合を主体とするが、目的によっては上記2種類の結合以外に、アロハネート結合、ウレヤ結合、ピウレット結合等を含有しても、勿論差し支えない。

たとえば、ウレタン結合又はチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合に、さらにイソシアネート基を反応させて架橋密度を増大させることは好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応温度を少なくとも100℃以上に高くし、イソシアネート成分を多く使用する。あるいはまた、

トエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4,4-チオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4,4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカブトプロピルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロピルエステル)等の脂肪族ポリチオール、3,4-チオフェンジチオール、ビスマチオール、2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアジアゾール等の複素環化合物等が挙げられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらの活性水素化合物はそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよ

アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ピウレット結合を利用することもできる。

このようにポリオールおよび／またはポリチオール化合物以外のものを芳香族ポリイソシアネート化合物と反応させる場合には、特に着色の点に留意する必要がある。また、目的に応じて公知の成形法におけると同様に、鎮延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤等の種々の物質を添加してもよい。

所望の反応速度に調整するために、ポリウレタン又はチオカルバミン酸S-アルキルエステルの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

本発明のプラスチックレンズは、通常、注型重合法により得られる。具体的には、硫黄原子を含有する芳香族ポリイソシアネートと、ポリオールおよび／またはポリチオールと、内部離型剤とを混合し、モールド中に注入し重合させる。

重合温度及び時間はモノマーの種類、離型剤等の添加剤によっても違うが、通常-20℃～200℃、

好ましくは室温から 150℃、好適には50～120℃において 0.5～72時間である。

また、重合したレンズは必要に応じアニールを行ってもよい。

〔発明の効果〕

このようにして得られる本発明のプラスチックレンズは、高い面精度と優れた光学物性を有し、軽量で耐衝撃性に優れ、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学要素素材として好適である。

また、本発明のプラスチックレンズは必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防暴性付与、あるいはファッショニ性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。尚、得られたレンズの性能試験のうち、屈折率、アッベ数は以下の試験法により測定

した。

屈折率、アッベ数：ブルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

難型性：重合終了後、レンズとモールドの間にテフロン製くさびを打ち込み、全く抵抗なく難型したもの（○）、全部あるいは一部難型しなかったものを（×）とした。

外観：目視により観察した。

実施例 1

ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート 24.2 g (0.09モル) とトリメチロールプロパン 8.0 g (0.06モル) とイソプロピルアシッドホスヘート 0.032 g (1000ppm) とを混合し、ガラスマールドとガスケットよりなるモールド中に注入し、室温から 120℃まで徐々に昇温し28時間で加熱硬化させた。重合後、レンズは容易に難型し、得られたレンズは無色透明、面精度とも良好であった。また、屈折率  $n^{20} = 1.61$ 、アッベ数  $\nu^{20} = 32$  および比重 = 1.27 であった。

実施例 2～11

実施例 1 と同様にして表 1 の組成でレンズ化を行った。性能試験の結果を表 1 に示した。

（以下余白）

表 1

	ポリイソシアネート	活性水素化合物	内部型剤	触型性	外観	屈折率	アッペ数
実施例1	ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート 0.09モル	トリメチロールプロパン 0.06モル	イソプロピルアシッドホスヘート 1000ppm	○	面精度良好 無色透明	1.61	32
実施例2	↑	トリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート 0.06モル	トリオクチルメチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	↑	↑
実施例3	<chem>O=CNc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.08モル	$S-(CH_2CH(CH_2SH)_2)_2$ 0.04モル	↑	○	↑	1.68	29
実施例4	↑	$C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ 0.04モル	Q2-120A(ダウ) 200ppm	○	↑	1.64	32
実施例5	↑ 0.05モル	$HSCH_2-C_6H_4-CH_2SR$ 0.04モル トリメチロールプロパン 0.007モル	ジブチルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.68	28
実施例6	<chem>O=CNc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.05モル	$C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ 0.02モル $HSCH_2-C_6H_4-CH_2SH$ 0.01モル	ユイダインDS-403 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.62	32
実施例7	<chem>O=CNc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.05モル	ジエチレングリコール 0.02モル トリメチロールプロパン 0.02モル	イソプロピルアシッドホスヘート 800ppm	○	↑	1.60	32

表 1 つづき

	ポリイソシアネート	活性水素化合物	内部型剤	触型性	外観	屈折率	アッペ数
実施例8	<chem>O=CNc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.05モル	$C(CH_2SCH_2CH_2SH)_4$ トリメチロールプロパン 0.01モル 0.02モル	イソプロピルアシッドホスヘート 800ppm	○	面精度良好 無色透明	1.64	30
実施例9	<chem>O=CNc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.08モル	$C(CH_2SCH_2CH_2SH)_4$ $C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ 0.02モル 0.02モル	↑	○	↑	1.63	29
実施例10	<chem>O=CNc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.08モル	$C(CH_2SCH_2CH_2SH)_4$ $S-(CH_2CH(CH_2SH)_2)_2$ 0.02モル 0.02モル	↑	○	↑	1.62	30
実施例11	<chem>O=CNc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.04モル <chem>O=CNc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.04モル	$C(CH_2OCCH_2CH_2SH)_4$ 0.04モル	↑	○	↑	1.63	32

## 比較例1～12

表2に示したモールド処理以外は、実施例1と同様に表2の組成でレンズ化を行った。その結果を表2に示した。

比較例では内部離型剤を用いなかったため離型性が悪く、又得られたレンズには表面にむらが発生していた。

尚、表2中「モールド処理」の欄の意味は次の通り。

- ①処理なし：ガラスモールド使用、離型剤未使用
- ②外部、離型処理：ガラスモールドの内面を東芝シリコーン社製外部離型剤YSR-6209で塗布焼付処理した。
- ③外部、離型処理再使用：外部離型処理して、重合に一度使用した後、処理せずそのまま使用。
- ④PPモールド使用：ポリプロピレンを射出成型によりモールドを作成し、ガラスモールドの替わりに使用した。

表2

	ポリイソシアネート	活性水素化合物	モールド処理	離型性	外観	屈折率	アッペ数
比較例1	<chem>O=CNc1ccc(cc1)SC(=O)c2ccc(cc2)NCO</chem> 0.09モル	トリメチロールプロパン 0.06モル	処理なし	×	—	—	—
比較例2	↑	↑	外部離型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.61	32
比較例3	↑	↑	外部離型剤処理再使用 (比較例2使用品)	×	—	—	—
比較例4	↑	↑	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.61	32
比較例5	↑ 0.08モル	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{SH})_4$ 0.04モル	処理なし	×	—	—	—
比較例6	↑	↑	外部離型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.64	32
比較例7	↑	↑	外部離型剤処理再使用 (比較例6使用品)	×	—	—	—
比較例8	↑	↑	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.64	32
比較例9	↑	$\text{S}-\text{CH}_2\text{CRCH}_2\text{SH}$ 0.04モル	処理なし	×	—	—	—
比較例10	↑	↑	外部離型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.68	29
比較例11	↑	↑	外部離型剤処理再使用 (比較例10使用品)	×	—	—	—
比較例12	↑	↑	PPモールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.68	29

特許出願人 三井東庄化学株式会社